

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C23C 8/18

A1

(11) 国際公開番号

WO97/48834

(43) 国際公開日

1997年12月24日(24.12.97)

(21) 国際出願番号

PCT/JP97/02132

(22) 国際出願日

1997年6月20日(20.06.97)

(30) 優先権データ

特願平8/160323

1996年6月20日(20.06.96)

JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)
株式会社 ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所
(ULTRACLEAN TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE)
[JP/JP]

〒113 東京都文京区本郷4丁目1番4号 Tokyo, (JP)

(71) 出願人 ; および

(72) 発明者

大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP]

〒980 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17号301 Miyagi,
(JP)

(72) 発明者 ; および

(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)

新田雄久(NITTA, Takahisa)[JP/JP]

〒113 東京都文京区本郷4丁目1番4号

株式会社 ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所内
Tokyo, (JP)

(74) 代理人

弁理士 福森久夫(FUKUMORI, Hisao)

〒102 東京都千代田区九段南4丁目5番11号

富士ビル2F Tokyo, (JP)

(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES,
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

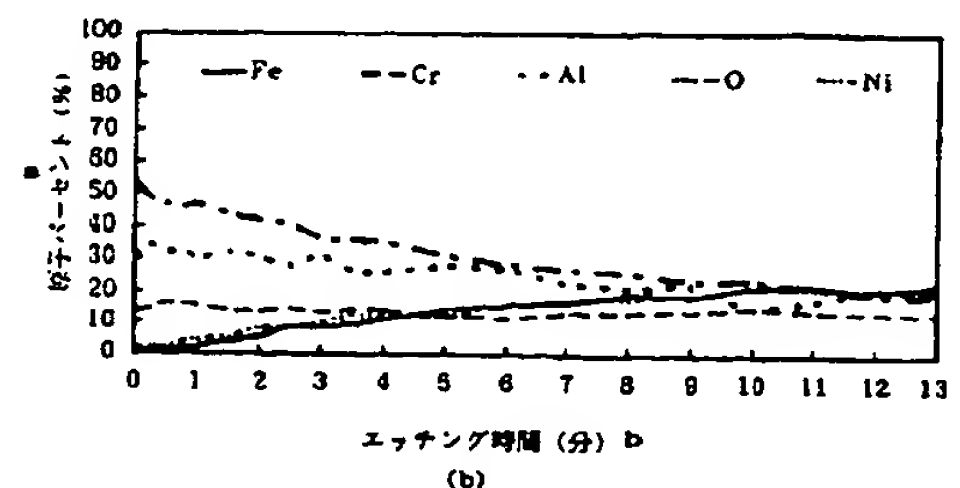
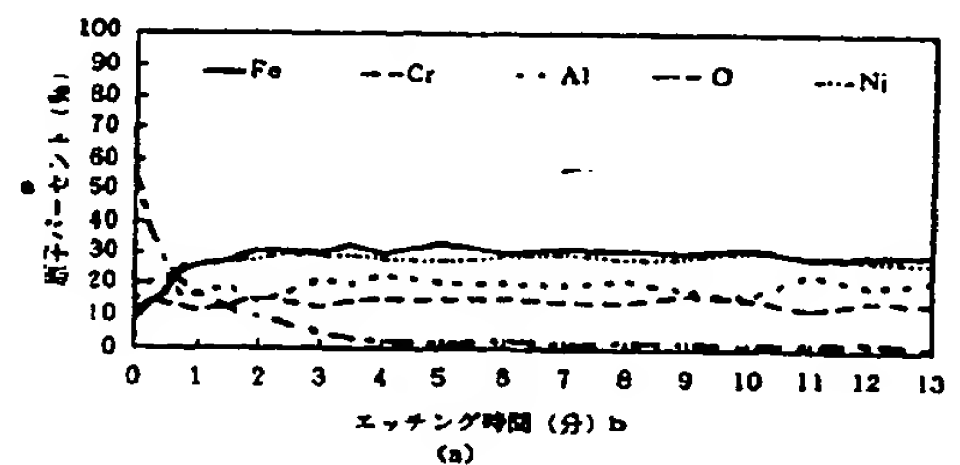
国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR FORMING OXIDATION-PASSIVE LAYER, FLUID-CONTACTING PART, AND FLUID
FEED/DISCHARGE SYSTEM

(54) 発明の名称 酸化不働態膜の形成方法並びに接流体部品及び流体供給・排気システム

(57) Abstract

A method for forming an oxidation-passive layer having high corrosion resistance to highly oxidizing materials such as ozone; a stainless steel and a titanium-base alloy having high corrosion resistance to an ozone-containing fluid; and a fluid-contacting part, a process apparatus, and a fluid feed/discharge system made by using the same. The method is characterized by heat-treating the surface of a stainless steel or titanium-base alloy having an Al content of 0.5 to 7 % by weight either at 300 to 700 °C in a mixed gas atmosphere composed of an inert gas and 500 ppb to 1 % H₂O gas or 1 to 500 ppm oxygen gas, or alternatively at 20 to 300 °C in a mixed gas atmosphere composed of an oxygen gas and at least 100 ppm ozone gas to form an oxidation-passive layer containing an aluminum oxide or a titanium oxide.



a ... Atomic % (b)

b ... Etching time (min)

(57) 要約

本発明は、オゾンのような強酸化性物質に対して耐食性が高い酸化不動態膜の形成方法、オゾンを含む流体に対して高い耐食性を有するステンレス鋼、チタン基合金、及びこれらを用いた接流体部品、プロセス装置、流体供給システム及び排気システムを提供することを目的とする。

A1を0.5重量%～7重量%含有するステンレス鋼又はチタン基合金の表面を、不活性ガスと500ppb～1% H_2O ガス若しくは1～500ppm酸素ガスとの混合ガス雰囲気中において300℃～700℃の温度で熱処理を行うことにより、あるいは酸素ガスと少なくとも100ppmのオゾンガスとを含む混合ガス雰囲気中において20～300℃の温度で熱処理を行うことにより、アルミニウム酸化物あるいはチタン酸化物を含有する酸化不動態膜を形成することを特徴とする。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-------------|----|-----------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | ES | スペイン | LR | リベリア | SG | シンガポール |
| AM | アルメニア | FI | フィンランド | LS | レソト | SI | スロヴェニア |
| AT | オーストリア | FR | フランス | LT | リトアニア | SK | スロヴァキア共和国 |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | LU | ルクセンブルグ | SL | シエラレオネ |
| AZ | アゼルバイジャン | GB | 英国 | LV | ラトヴィア | SN | セネガル |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | MC | モナコ | SZ | スワジランド |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MD | モルドヴァ共和国 | TD | チャード |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MG | マダガスカル | TG | トーゴ |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MK | マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国 | TJ | タジキスタン |
| BG | ブルガリア | GR | ギリシャ | ML | マリ | TM | トルクメニスタン |
| BJ | ベナン | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | TR | トルコ |
| BR | ブラジル | ID | インドネシア | MR | モーリタニア | TT | トリニダード・トバゴ |
| BY | ベラルーシ | IE | アイルランド | MW | マラウイ | UA | ウクライナ |
| CA | カナダ | IL | イスラエル | MX | メキシコ | UG | ウガンダ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IS | アイスランド | NE | ニジェール | US | 米国 |
| CG | コンゴ | IT | イタリア | NL | オランダ | UZ | ウズベキスタン |
| CH | スイス | JP | 日本 | NO | ノルウェー | VN | ヴィエトナム |
| CI | コート・ジボアール | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | YU | ユーゴスラビア |
| CM | カメルーン | KG | キルギスタン | PL | ポーランド | ZW | ジンバブエ |
| CN | 中国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | PT | ポルトガル | | |
| CU | キューバ | KR | 大韓民国 | RO | ルーマニア | | |
| CZ | チェコ共和国 | KZ | カザフスタン | RU | ロシア連邦 | | |
| DE | ドイツ | LC | セントルシア | SD | スーダン | | |
| DK | デンマーク | LI | リヒテンシュタイン | | | | |
| EE | エストニア | LV | ラトヴィア | | | | |

酸化不働態膜の形成方法並びに接流体部品及び流体供給・排気システム

5 技術分野

本発明は、酸化不働態膜の形成方法並びに接流体部品及び流体供給システムに係る。より詳細には、ステンレス鋼の表面に主としてアルミニウム酸化物からなる層を有する酸化不働態膜を形成する方法、チタン基合金の表面に主としてチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成する方法、かかる不働態膜の形成されたステンレス鋼又はチタン基合金、これらを用いた流体（ガス、液）と接触部を有する接流体部品及び流体供給システムに関する。

背景技術

酸化クロム不働態膜は、種々の半導体製造プロセスガスに対する耐食性が高く、しかも脱ガス特性が極めて優れていることから、高清浄性が要求される真空装置、減圧装置及びガス供給配管等の他、超純水の供給配管等にも用いられている。

ところで、最近オゾンの強い酸化力が注目され、これを利用して、より高性能・高集積デバイス開発を目的としたシリコン基板の洗浄、アッシング、低温CVD酸化など種々の技術が開発されつつある。

しかしながら、オゾン供給配管材料には、通常用いられる、例えば、ウェット系であればPVD等のフッ素樹脂、ガス系であればSUS316材等はオゾンによって著しく侵されるため、汚染の原因になるため使用することはできない。また、上記酸化クロム不働態膜でさえもオゾン濃度が高くなるとその酸化力によって、 Cr_2O_3 から CrO_3 へと酸化が進み、配管、雰囲気等の高清浄性が保てなくなることが分かった。

本発明は、かかる状況に鑑み、オゾンのような強酸化性物質に対して耐食性が高い酸化不働態膜の形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明の目的は、オゾンを含む流体に対して高い耐食性を有するステンレス鋼、チタン基合金、及びこれらを用いた接流体部品、プロセス装置、流体供給システム及び排気システムを提供することにある。

発明の開示

本発明の酸化不働態膜の形成方法は、Alを0.5重量%～7重量%含有するステンレス鋼の表面を不活性ガスと500ppb～1% H_2O ガスとの混合ガス雰囲気中において300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

また、本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、Alを0.5重量%～7重量%含有するステンレス鋼の表面を R_{max} 0.7 μm 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、不活性ガスと500ppb～1% H_2O ガスとの混合ガス雰囲気中において300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、Alを0.5重量%～7重量%含有するステンレス鋼の表面を不活性ガスと1ppm～500ppmの酸素ガスとの混合ガス雰囲気中において300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、Alを0.5重量%～7重量%含有するステンレス鋼の表面を R_{max} 0.7 μm 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、不活性ガスと1ppm～500ppmの酸素ガスとの混合ガス雰囲気中において300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

本発明において、前記混合ガス中にさらに水素ガスを10%以下添加するのが好ましい。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、Alを0.5重量%～7重量%含有するステンレス鋼の表面を酸素ガスと少なくとも100ppmのオゾンガスとを含む混合ガス雰囲気中において20～300℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、Alを0.5重量%～7重量%含有するステンレス鋼の表面を R_{max} 0.7 μm 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、酸素ガスと少なくと

も 1 0 0 p p m のオゾンガスとを含む混合ガス雰囲気中において 2 0 ~ 3 0 0 °C の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

前記オゾンガスを含む混合ガス中にさらに窒素ガスを 1 0 % 以下添加したことを特徴とする。

本発明の酸化不働態膜の形成方法において、前記ステンレス鋼の A l 含有量は 3 重量% ~ 6 重量% であるのが好ましい。

さらにまた、前記酸化不働態膜は主としてアルミニウム酸化物とクロム酸化物の混合酸化膜であることを特徴とする。

10 本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、チタン基合金の表面を不活性ガスと 5 0 0 p p b ~ 1 % H₂O ガスとの混合ガス雰囲気中において 3 0 0 °C ~ 7 0 0 °C の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、チタン基合金の表面を R_{max} 0. 7 μm 以下に 15 研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該チタン基合金の表面から水分を除去し、次いで、不活性ガスと 5 0 0 p p b ~ 1 % H₂O ガスとの混合ガス雰囲気中において 3 0 0 °C ~ 7 0 0 °C の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、チタン基合金の表面を不活性ガスと 1 p p m 20 ~ 5 0 0 p p m の酸素ガスとの混合ガス雰囲気中において 3 0 0 °C ~ 7 0 0 °C の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、チタン基合金の表面を R_{max} 0. 7 μm 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、不活性ガスと 1 p p m ~ 5 0 0 p p m の酸素ガスとの混合ガ 25 ス雰囲気中において 3 0 0 °C ~ 7 0 0 °C の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする。以上の熱処理において、水素ガスを 1 0 % 以下混合するのが好ましい。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、チタン基合金の表面を酸素ガスと 1 0 0 p p m 以上のオゾンガスとの混合ガス雰囲気中において 2 0 °C ~ 3 0 0 °C の温度で 30 熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とす

る。

本発明の他の酸化不働態膜の形成方法は、チタン基合金の表面を $R_{\max} 0.7 \mu\text{m}$ 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該チタン基合金の表面から水分を除去し、次いで、酸素ガスと 100 ppm 以上のオゾンガスとの混合ガス雰囲気中において $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする。前記混合ガス中にさらに窒素ガスを 10% 以下添加したことを特徴とする。

本発明において、前記チタン基合金は、Ti含有量 99% 以上であること、あるいはTi含有量 99% 以上、Fe含有量 0.05% 以下、C含有量 0.03% 以下、Ni含有量 0.03% 以下、Cr含有量 0.03% 以下、H含有量 0.005% 以下、O含有量 0.05% 以下、N含有量 0.03% 以下であることを特徴とする。

本発明のステンレス鋼は、最表面に主としてアルミニウム酸化物からなる層を 3 nm 以上の厚さで有する酸化不働態膜が形成されていることを特徴とする。あるいは、最表面に主としてアルミニウム酸化物からなる層を 3 nm 以上の厚さで有する酸化不働態膜が $R_{\max} 0.7 \mu\text{m}$ 以下に研磨した表面に形成されていることを特徴とする。

前記ステンレス鋼のAl含有量は $0.5\% \sim 7\%$ が好ましく、 $3\% \sim 6\%$ がより好ましい。

前記不働態膜は主としてアルミニウム酸化物とクロム酸化物の混合酸化膜からなることを特徴とする。

本発明のチタン基合金は、最表面にチタン酸化物からなる層を 3 nm 以上の厚さで有する酸化不働態膜が形成されていることを特徴とする。あるいは、最表面にチタン酸化物からなる層を 3 nm 以上の厚さで有する酸化不働態膜が $R_{\max} 0.7 \mu\text{m}$ 以下に研磨した表面に形成されていることを特徴とする。

25 前記チタン基合金は、Ti含有量 99% 以上、あるいは、Ti含有量 99% 以上、Fe含有量 0.05% 以下、C含有量 0.03% 以下、Ni含有量 0.03% 以下、Cr含有量 0.03% 以下、H含有量 0.005% 以下、O含有量 0.05% 以下、N含有量 0.03% 以下であることを特徴とする。

本発明の接流体部品は、接流体部が上記本発明のステンレス鋼あるいはチタン基合金より構成されていることを特徴とする。

本発明のプロセス装置は、接流体部が上記本発明のステンレス鋼あるいはチタン基合金により構成されていることを特徴とする。

本発明の流体供給システムは、接流体部が上記本発明のステンレス鋼あるいはチタン基合金により構成されていることを特徴とする。

5 本発明の排気システムは、接流体部が上記本発明のステンレス鋼あるいはチタン基合金により構成されていることを特徴とする。

本発明の酸化不働態膜の形成方法の一例としてステンレス鋼の酸化不働態膜の形成方法を説明する。

ステンレス鋼としては、Alを0.5～7重量%含むものを用いる。0.5%以下で10は、耐食性の高い不働態膜は形成されず、また7%を超えると金属間化合物を生成して形成される不働態膜も安定したものが得られなくなる。Al含有量は特に3～6重量%のものが好ましく、この範囲で、アルミニウム酸化物成分比が一層高く、オゾンに対する耐食性の優れた酸化不働態膜を形成することができる。

ステンレス鋼の表面は、電界研磨、複合電界研磨、砥粒研磨、バフ研磨等により、表面15粗さRmaxを0.7μm以下とするのが好ましい。表面を平滑にすることにより、放出ガスが少なく、密着性が高く、ゴミの発生を抑制した緻密な酸化膜を形成することができる。尚、表面粗さを小さくすると、酸化不働態膜が成長し難くなるため、所望の膜厚や膜質に応じ、形成温度、雰囲気濃度、時間等とともに表面粗さを決定すればよい。

本発明の酸化方法には、以下の第1～第3の酸化方法がある。

20 まず、第1の方法としては、微量(500ppb～1%)の水分を含む不活性ガスの雰囲気中で熱処理(300～700℃)する方法である。

本方法においては、水分濃度が高いほど不働態膜生成速度が大きくなる傾向にある。水分量が500ppbより低いと酸化アルミニウムを主成分とする不働態膜は生成し難く、また膜生成速度も極めて遅くなるため実用的ではない。一方、1%を超えると、生成温度25とも関連するが、オゾンに対して耐性の高い緻密な不働態膜はでき難くなる。

熱処理温度は、高温になるほど膜成長速度は速くなる。300℃より低温では、ほとんど不働態膜は成長せず実用的でなく、700℃を超えると表面荒れを生じ、オゾンに対する耐性も低下するため熱処理温度は300～700℃である。

尚、上記の不活性ガスには10%以下、特に3～10%の水素ガスを混合するのが好ま30しい。水素ガスを混合することにより、酸化不働態膜中の酸化鉄の割合を低減でき、より

オゾン耐性の高い不働態膜を形成することができる。

第2の酸化方法は、微量（1 ppm～500 ppm）酸素を含む不活性ガス雰囲気中で熱処理（300～700℃）する方法である。

酸素濃度が高いほど不働態膜生成速度が大きくなる傾向にあり、上記第1の方法と同様に、オゾンに対する耐性の高い不働態膜を効率よく得るには、酸素濃度を1～500 ppmとする必要がある。また、不活性ガスに水素ガスを10%以下混合するのが好ましいのは、第1の方法と同様である。

第3の方法としては、少なくとも100 ppmのオゾンを含む酸素ガスにより処理（20～300℃）する方法である。

10 本方式は、低温での酸化不働態膜形成でき、しかもオゾン耐性の高い酸化不働態膜を形成できるという特徴を有するものである。オゾンを100 ppm以上含む酸素ガスは、純酸素ガス、あるいは酸素ガスを含むガスを無声放電等により放電させることにより得ることができる。尚、この場合安定した放電を維持するためには、10%以下の窒素ガス（好ましくは4～6%）を混合させるのが好ましい。

15 処理温度は、300℃を超えるとオゾンが分解し酸化鉄の成分が増え、オゾン耐性が低下するため、300℃以下とする。また、室温付近まで処理温度を低下させると膜の成長は著しく遅くなるため、オゾン濃度を例えば7%とするのが好ましい。

以上の第1～第3の方法において、酸化処理を行う前に、酸化処理面を予めRmaxを0.7 μm以下まで研磨し、次いで不活性ガス中でベーキング処理（200～600℃が好ましい）を行うのが好ましい。この前処理により、皮膜の清浄度は向上し、オゾンに対する耐性は一層向上する。

次に、チタン基合金の酸化不働態膜の形成方法を説明する。

基本的には、ステンレス鋼の場合と同様である。即ち、微量（500 ppb～1%）の水分あるいは微量（1 ppm～500 ppm）酸素を含む不活性ガス雰囲気中で熱処理（300～700℃）することにより、チタン酸化物を主成分とするオゾン耐性の高い酸化不働態膜を形成することができる。

尚、Tiは水素ガスを吸蔵し、脆くなる性質があるため、通常Tiを水素と接触させるようなことは行われませんが、本発明においてはTiを酸化する際に水素を10%以下配合しても、チタンの水素脆性は起こらず、逆に緻密で強固な不働態膜が得られる。

30 また、少なくとも100 ppmのオゾンを含む酸素ガスにより処理（20～300℃）

することによってもチタン酸化物を主成分とするオゾンに対する耐性の高い酸化不働態膜を形成することができる。

本発明で好適に用いられる不活性ガスには、 N_2 ガス、Arガス等が挙げられる。

本発明のステンレス鋼は、最表面に主としてアルミニウム酸化物からなる層を3 nm以上の厚さの酸化不働態膜が形成されたものである。3 nmのアルミニウム酸化物を主として含有する酸化不働態膜を有するステンレス鋼は、オゾンに対して極めて高い耐食性を示す。3 nmのアルミニウム酸化物を主として含有する酸化不働態膜は R_{max} が0.7 μm 以下のステンレス鋼表面に形成されたものが好ましく、かかるステンレス鋼のオゾン耐食性は一層向上する。

- 10 尚、本発明のステンレス鋼母材は、Alを0.5～7重量%、より好ましくは3～6重量%含有するものが用いられる。かかるステンレス鋼を用いることにより、3 nm以上のアルミ酸化膜を主成分とする酸化不働態膜が容易に形成することができる。

本発明のチタン基合金は、最表面に主としてチタン酸化物からなる層を3 nm以上の厚さの酸化不働態膜が形成されたものである。3 nmのチタン酸化物を主として含有する酸化不働態膜を有するチタン基合金は、オゾンに対して極めて高い耐食性を示す。3 nmのチタン酸化物を主として含有する酸化不働態膜は R_{max} が0.7 μm 以下のステンレス鋼表面に形成されたものが好ましく、かかるステンレス鋼のオゾン耐食性は一層向上する。

尚、本発明のチタン基合金は、Tiを99重量%以上が好ましい。より好ましくは、さらに不純物であるFe含有量0.05重量%以下、C含有量0.03重量%以下、Ni含有量0.03重量%以下、Cr含有量0.03重量%以下、H含有量0.005重量%以下、O含有量0.05重量%以下、N含有量0.03重量%以下とするチタン基合金である。かかるチタン基合金を用いることにより、3 nm以上のチタン酸化膜を主成分とする酸化不働態膜が容易に形成することができる。

以上の本発明により形成された酸化不働態膜は、塩化水素ガス等の腐食性ガスに対する耐食性や脱ガス特性は、酸化クロム不働態膜と同様の優れた特性を示す上に、オゾンのような強酸化性物質を含む流体に対しても極めて安定である。従って、本発明のステンレス鋼やチタン基合金は、高潔淨雰囲気が要求される真空・減圧装置のプロセス装置、バルブ、フィルタ、継ぎ手等の種々のガス及び超純水供給配管系の接流体部品及び流体供給システム、ポンプ等の排気システム等に使用される他、オゾン等を含有する流体を用いるものに対しても好適に適用することができる。また、本発明のステンレス鋼は数 μm 径の線

材にすることが容易であり、また酸化不働態膜をその表面に形成できるため、ガスフィルタ等に特に好適に適用される。

図面の簡単な説明

5 図1は、ステンレス鋼の酸化不働態膜構成原子の深さ方向のプロフィールを示すグラフである。

図2は、ステンレス鋼の酸化不働態膜構成原子の深さ方向のプロフィールと酸化温度との関係を示すグラフである。

図3は、ステンレス鋼の酸化不働態膜構成原子の深さ方向のプロフィールと酸化用の水10分濃度との関係を示すグラフである。

図4は、オゾン水浸漬前後の不働態膜構成原子の深さプロフィールの変化を示すグラフである。

図5は、オゾンガスへの露出前後の不働態膜構成原子の深さプロフィールの変化を示すグラフである。

15 図6は、チタン基合金の酸化不働態膜処理前後の構成原子深さプロフィールの変化を示すグラフである。

図7は、酸化チタン焼結体及び酸化不働態膜の酸化不働態膜のE S C Aスペクトルである。

図8は、オゾン水浸漬前後の構成原子の深さプロフィールの変化を示すグラフである。
20

発明を実施するための最良の形態

(実施例1)

本実施例では、表1に示すAl含有量が約5重量%のオーステナイト系ステンレス鋼(SA7～SA9)を電界研磨し、表面粗度Rmaxを0.3μmとした。

25 (表1)

| | N i | C r | A l |
|--------|-------|-------|------|
| SA7 | 26.02 | 18.70 | 5.29 |
| 30 SA8 | 31.07 | 18.60 | 5.15 |

| | | | |
|---------|-------|-------|------|
| S A 9 | 35.87 | 18.33 | 5.11 |
| SUS316L | 15.10 | 17.15 | -- |

| 5 | C | S i | M n | P | S | M o | C u | N b | N |
|------------|-------|------|------|-------|--------|-------|------|------|--------|
| S A 7 | 0.018 | 0.12 | 0.16 | 0.018 | <0.001 | 0.01 | 0.01 | 0.20 | 0.026 |
| S A 8 | 0.018 | 0.12 | 0.16 | 0.017 | <0.001 | <0.01 | 0.01 | 0.20 | 0.022 |
| S A 9 | 0.015 | 0.12 | 0.15 | 0.015 | <0.001 | 0.01 | 0.01 | 0.18 | 0.019 |
| 10 SUS316L | 0.001 | 0.01 | 0.01 | 0.004 | 0.001 | 2.76 | -- | -- | 0.0073 |

上記サンプル（S A 7、8、9）を酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度 1 p p b の A r ガスを炉内に導入しながら室温から 6 0 0 °C まで 3 0 分で昇温し、同温度で 1 時間ベーキングを行いサンプル表面から吸着水分を除去した。

15 ベーキング終了後、同温度にて A r 雰囲気中に水素ガス 1 0 %、水分 1 0 0 p p m の処理ガスに切り替え 6 時間の熱処理を行った。

図 1（a）、（b）に酸化不働態膜形成処理前後の E S C A 解析図の代表例として S A 8 のものを示す。図において、縦軸は各構成原子の組成、横軸はイオンによるエッチング時間であり、表面の深さに対応する。ここで、エッチングレートは、シリコン換算で 20 7. 0 n m / 分である。

尚、図には示していないが、S A 7、9 についても図 1 とほぼ同じ結果となった。

図 1（a）、（b）から明らかなように、前記条件で処理されたステンレス鋼の表面は主としてアルミニウム酸化物からなる不働態膜が約 6 0 n m の厚さで形成されていることがわかる。尚、不働態膜の厚さは、図において、A l と F e の交点とした。

25 （実施例 2）

S A 8 のサンプルについて、水分濃度を 1 p p m とし、酸化処理の温度を種々変えた以外は、実施例 1 と同様にして、酸化不働態膜を形成した。形成した酸化不働態膜のサンプルについて測定した E S C A 解析図の一例を図 2 に示す。図 2 において、（a）は処理前、（b）は 5 0 0 °C 処理、（c）は 5 5 0 °C 処理、（d）は 6 0 0 °C 処理である。

30 図から明らかなように、処理温度が高くなるほど、A l 酸化物が多い層の深さが増加し

ていることが分かる。尚、図示していないが、600℃を超えると不働態膜表面は荒れはじめ、700℃を超えると荒れが顕著になることが分かった。一方、300℃では、膜質はほとんど変わらないものの不働態膜の生成速度は遅く、500℃の場合に比べて10分の1であった。

5 (実施例3)

SA7のサンプルについて、水分濃度を種々変えた以外は実施例1と同じ酸化条件で酸化不働態膜を形成した。形成した不働態膜のサンプルの一部についてESCA解析図を図3に示す。図3において、(a)は処理前、(b)は0.5ppm処理、(c)は1ppm処理、(d)は10ppm処理である。

10 図が示すように、水分濃度が高いほど、不働態膜の厚さが深くなることが分かる。

(実施例4)

実施例1の酸化不働態膜(SA7)と酸化クロム酸化不働態膜のオゾン添加超純水に対する耐性評価を行った。

尚、酸化クロム不働態膜は、表1に示す組成のSUS316Lを実施例1と全く同じ方法で酸化して形成したものであり、酸化クロム不働態膜の深さ方向のプロフィールをESCAで測定したところ、酸化クロムからなる不働態膜が20nm形成されていることが確認された。

評価方法は、2ppmのオゾン濃度を含有する超純水中に試料を浸漬した。浸漬後の試料を取り出し表面観察を行ったところ、酸化クロム不働態膜は3日で消失してしまったのに対し、実施例1の酸化アルミニウム不働態は10日後も変化はなく、走査型電子顕微鏡による観察では表面の変化は全く認められなかった。

(実施例5)

表1のSA7に示すステンレス鋼を酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度1ppbのArガスを炉内に導入しながら室温から600℃まで30分で昇温し、同温度で1時間ベーキングを行いサンプル表面から吸着水分を除去した。

ベーキング終了後、同温度にてAr雰囲気中に水素ガス10%、水分1000ppmの処理ガスに切り替え6時間の熱処理を行った。

不働態膜を形成したSA7を3ppmオゾン水に10日間浸漬し、浸漬前後の表面を電子顕微鏡写真及びESCAで観察した。電子顕微鏡では、表面はなんらの変化も観測されなかったものの、図4(a)、(b)に示す浸漬前後のESCA解析図からは、不働態膜

が若干侵食されていることが分かった。

(実施例 6)

表 1 の S A 8 の組成を有するステンレス鋼を酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度 1 p p b の A r ガスを炉内に導入しながら室温から 5 5 0 °C まで 3 0 分で昇温し、同温度 5 にて A r 雰囲気中に水素ガス 1 0 %、水分 1 0 p p m の処理ガスに切り替え 6 時間の熱処理を行った。

不働態膜を形成した S A 7 のオゾンガス 7 % を含む酸素、1 L / m i n、室温で 1 2 時間流し、オゾンガスの影響を E S C A で調べた。結果を図 5 に示す。図 5 において、(a) はオゾンガス露出前、(b) は露出後である。

10 図から明らかなとおり、高濃度のオゾンガスに対しても本実施例の酸化不働態膜は全く安定であることが分かる。

(実施例 7)

A l 含有量を種々変えた以外は S A 8 の組成のステンレス鋼を作製し、実施例 1 と同様にして酸化不働態膜を形成して、オゾン耐性、表面粗さの評価を行った。結果を表 2 に示す。

(表 2)

| A l (%) | | 0.1 | 0.5 | 3 | 6 | 7 | 8 |
|-----------|-------|-----|-----|---|---|---|---|
| 20 | オゾン耐性 | × | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 表面粗さ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | × |

表から、A l 含有量が 3 ~ 6 重量 % でオゾン耐性、表面粗さのいずれも優れていることが分かる。

25 (実施例 8)

S A 8 を酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度 1 p p b の A r ガスを炉内に導入しながら室温から 6 0 0 °C まで 3 0 分で昇温し、同温度で 1 時間ベーキングを行いサンプル表面から吸着水分を除去した。

ベーキング終了後、同温度にて A r 雰囲気中に酸素ガスを 1 p p m、1 0 p p m、30 5 0 0 p p m、水素ガス 1 0 % を導入し、6 時間の熱処理を行った。

酸化不働態膜をE S C Aで観察したところ、それぞれ7 nm、10 nm、20 nmのアルミニウム酸化物を主成分とする酸化不働態膜が形成されることが確認された。

(実施例9)

S A 8 を酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度5 p p bのA r ガスを炉内に導入しながら5 室温から100℃まで10分で昇温し、オゾン発生装置（住友精密工業株式会社製S G - 01 A H）より、100 p p mのオゾンを含有する酸素ガス（4%窒素ガスを含む）を導入し、6時間、酸化処理した。

酸化不働態膜をE S C Aで観察したところ、10 nmの酸化アルミニウムを主成分とする酸化不働態膜が形成されていることが確認された。

10 (実施例10)

本実施例では、T i 材として、T i 含有量99重量%、不純物として、F e 含有量0.05重量%、C 含有量0.03重量%、N i 含有量0.03重量%、C r 含有量0.03重量%、H 含有量0.005重量%、O 含有量0.05重量%、N 含有量0.03重量%のものをを用い、砥粒研磨し、表面粗度R maxを0.7 μ mとした。

15 上記サンプルを酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度1 p p bのA r ガスを炉内に導入しながら室温から500℃まで30分で昇温し、同温度で1時間ベーキングを行い、サンプル表面から吸着水分を除去した。ベーキング終了後、同温度にてA r 雰囲気中に水素ガス10%、水分100 p p mの処理ガスに切り替え1時間の熱処理を行った。

図6 (a)、(b)に処理前後のE S C A解析図を示す。図6が示すように、上記条件20で処理されたチタン材の表面はチタン酸化物からなる不働態膜が形成され、その厚さは50 nmであることが確認されている。尚、エッチングレートはシリコン換算で7 nm/分である。

また、図7において、酸化不働態膜のE S C Aスペクトル(b)とチタン酸化物焼結体のスペクトル(a)とを比較した。図から明らかなように、本実施例で形成した酸化不働25態膜の酸化チタンは酸化チタン焼結体とほとんど同じであることが分かった。

次に、本実施例で形成した酸化不働態膜を、未処理のチタン材と共に、12 p p mのオゾン水に1ヶ月浸漬した。浸漬前後のE S C A解析図を図8に示す。

チタン材そのものは、浸漬前に比べて表面が深く酸化されているのが分かり、また、酸化不働態膜の場合はエッチング時間3.5分まで同じプロファイルであり、浸漬により表面30面は変化しないことが分かる。

(実施例 11)

実施例 10 で用いた Ti 材を酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度 5 p p b の Ar ガスを炉内に導入しながら室温から 500℃まで昇温し、同温度で 1 時間ベーキングを行いサンプル表面から吸着水分を除去した。

- 5 ベーキング終了後、同温度にて Ar 雰囲気中に酸素ガスを 1 p p m、10 p p m、500 p p m、水素ガス 10% を導入し、1 時間の熱処理を行った。

酸化不働態膜を ESCA で観察したところ、それぞれ 10 nm、20 nm、70 nm の酸化チタンからなる酸化不働態膜が形成されることが確認された。

(実施例 12)

- 10 実施例 10 で用いた Ti 材を酸化処理炉内に挿入し、不純物濃度 5 p p b の Ar ガスを炉内に導入しながら室温から 100℃まで 10 分で昇温し、オゾン発生装置（住友精密工業株式会社製 SG-01AH）より、100 p p m のオゾンを含有する酸素ガス（5% 窒素ガスを含む）を導入し、6 時間、酸化処理した。

酸化不働態膜を ESCA で観察したところ、40 nm の酸化チタンからなる酸化不働態
15 膜が形成されていることが確認された。

産業上の利用可能性

本発明の酸化不働態膜の形成方法により、ステンレス鋼にアルミニウム酸化物を主成分とした酸化不働態膜、あるいはチタン基合金に酸化チタンの酸化不働態膜を形成を容易
20 に、かつ安定して形成することが可能となる。

本発明により形成された酸化不働態膜は、オゾン等の強酸化性物質に対しても安定に存在することができる。

従って、より高性能、高集積デバイスの製造プロセスにおいて注目されているオゾンを
25 用いた洗浄、オゾンガス処理等の処理装置、供給系に安定かつ高纯净な材料として、本発明のステンレス鋼、チタン基合金を提供することができる。

請求の範囲

1. Al を 0.5 重量%～7 重量%含有するステンレス鋼の表面を不活性ガスと 500 p p b～1 % H₂ O ガスとの混合ガス雰囲気中において 300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。
2. Al を 0.5 重量%～7 重量%含有するステンレス鋼の表面を R m a x 0.7 μ m 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、不活性ガスと 500 p p b～1 % H₂ O ガスとの混合 10 ガス雰囲気中において 300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。
3. Al を 0.5 重量%～7 重量%含有するステンレス鋼の表面を不活性ガスと 1 p p m～500 p p m の酸素ガスとの混合ガス雰囲気中において 300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成するこ 15 とを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。
4. Al を 0.5 重量%～7 重量%含有するステンレス鋼の表面を R m a x 0.7 μ m 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、不活性ガスと 1 p p m～500 p p m の酸素ガスとの混合ガス雰囲気中において 300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニ 20 ウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。
5. 前記混合ガス中にさらに水素ガスを 10 % 以下添加したことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の酸化不働態膜の形成方法。
6. Al を 0.5 重量%～7 重量%含有するステンレス鋼の表面を酸素ガスと少なくとも 25 も 100 p p m のオゾンガスとを含む混合ガス雰囲気中において 20～300℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。
7. Al を 0.5 重量%～7 重量%含有するステンレス鋼の表面を R m a x 0.7 μ m 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼 30 の表面から水分を除去し、次いで、酸素ガスと少なくとも 100 p p m のオゾンガスとを

含む混合ガス雰囲気中において20～300℃の温度で熱処理を行うことによりアルミニウム酸化物を含有する酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。

8. 前記混合ガス中にさらに窒素ガスを10%以下添加したことを特徴とする請求項6
5又は7に記載の酸化不働態膜の形成方法。

9. 前記ステンレス鋼のAl含有量は3重量%～6重量%であることを特徴とする請求
項1乃至8のいずれか1項に記載の酸化不働態膜の形成方法。

10. 前記酸化不働態膜は主としてアルミニウム酸化物とクロム酸化物の混合酸化膜で
あることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載の酸化不働態膜の形成方法。

1011. チタン基合金の表面を不活性ガスと500ppb～1% H_2O ガスとの混合ガス
雰囲気中において300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物から
なる酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。

12. チタン基合金の表面を $R_{max} 0.7 \mu m$ 以下に研磨し、次いで不活性ガス中に
おいてベーキングを行うことにより該チタン基合金の表面から水分を除去し、次いで、不
15 活性ガスと500ppb～1% H_2O ガスとの混合ガス雰囲気中において300℃～
700℃の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成する
ことを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。

13. チタン基合金の表面を不活性ガスと1ppm～500ppmの酸素ガスとの混合
ガス雰囲気中において300℃～700℃の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物
20 からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。

14. チタン基合金の表面を $R_{max} 0.7 \mu m$ 以下に研磨し、次いで不活性ガス中に
おいてベーキングを行うことにより該ステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、不
活性ガスと1ppm～500ppmの酸素ガスとの混合ガス雰囲気中において300℃～
700℃の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成する
25 ことを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。

15. 前記混合ガス中にさらに水素ガスを10%以下添加したことを特徴とする請求項
11乃至14のいずれか1項に記載の酸化不働態膜の形成方法。

16. チタン基合金の表面を酸素ガスと少なくとも100ppmのオゾンガスとを含む
混合ガス雰囲気中において20℃～300℃の温度で処理を行うことによりチタン酸化物
30 からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。

17. チタン基合金の表面を $R_{max} 0.7 \mu m$ 以下に研磨し、次いで不活性ガス中においてベーキングを行うことにより該チタン基合金の表面から水分を除去し、次いで、酸素ガスと100 ppm以上のオゾンガスとの混合ガス雰囲気中において $20^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ の温度で熱処理を行うことによりチタン酸化物からなる酸化不働態膜を形成することを特徴とする酸化不働態膜の形成方法。

18. 前記混合ガス中にさらに窒素ガスを10%以下添加したことを特徴とする請求項16又は17に記載の酸化不働態膜の形成方法。

19. 前記チタン基合金は、Ti含有量99重量%以上であることを特徴とする請求項11乃至18のいずれか1項に記載の酸化不働態膜の形成方法。

20. 前記チタン基合金は、Ti含有量99重量%以上、Fe含有量0.05重量%以下、C含有量0.03重量%以下、Ni含有量0.03重量%以下、Cr含有量0.03重量%以下、H含有量0.005重量%以下、O含有量0.05重量%以下、N含有量0.03重量%以下であることを特徴とする請求項11乃至18のいずれか1項に記載の酸化不働態膜の形成方法。

21. 最表面に主としてアルミニウム酸化物からなる層を3 nm以上の厚さで有する酸化不働態膜が形成されていることを特徴とするステンレス鋼。

22. 最表面に主としてアルミニウム酸化物からなる層を3 nm以上の厚さで有する酸化不働態膜が $R_{max} 0.7 \mu m$ 以下に研磨した表面に形成されていることを特徴とするステンレス鋼。

23. 前記ステンレス鋼は、Alを0.5重量%～7重量%含有することを特徴とする請求項21又は22に記載のステンレス鋼。

24. 前記ステンレス鋼は、Alを3重量%～6重量%含有することを特徴とする請求項23に記載のステンレス鋼。

25. 前記不働態膜は主としてアルミニウム酸化物とクロム酸化物の混合酸化膜からなることを特徴とする請求項21乃至24のいずれか1項に記載のステンレス鋼。

26. 接流体部が請求項21乃至25のいずれか1項に記載のステンレス鋼より構成されていることを特徴とする接流体部品。

27. 接流体部が請求項21乃至25のいずれか1項に記載のステンレス鋼により構成されていることを特徴とするプロセス装置。

28. 接流体部が請求項21乃至25のいずれか1項に記載のステンレス鋼により構成

されていることを特徴とする流体供給システム。

29. 接流体部が請求項21乃至25のいずれか1項に記載のステンレス鋼により構成されていることを特徴とする排気システム。

30. 最表面にチタン酸化物からなる層を3nm以上の厚さで有する酸化不働態膜が形成されていることを特徴とするチタン基合金

31. 最表面にチタン酸化物からなる層を3nm以上の厚さで有する酸化不働態膜が $R_{max} 0.7 \mu m$ 以下に研磨した表面に形成されていることを特徴とするチタン基合金。

32. 前記チタン基合金は、Ti含有量99%以上であることを特徴とする請求項30又は31に記載のチタン基合金。

33. 前記チタン基合金は、Ti含有量99%以上、Fe含有量0.05重量%以下、C含有量0.03重量%以下、Ni含有量0.03重量%以下、Cr含有量0.03重量%以下、H含有量0.005重量%以下、O含有量0.05重量%以下、N含有量0.03重量%以下であることを特徴とする請求項30乃至31に記載のチタン基合金。

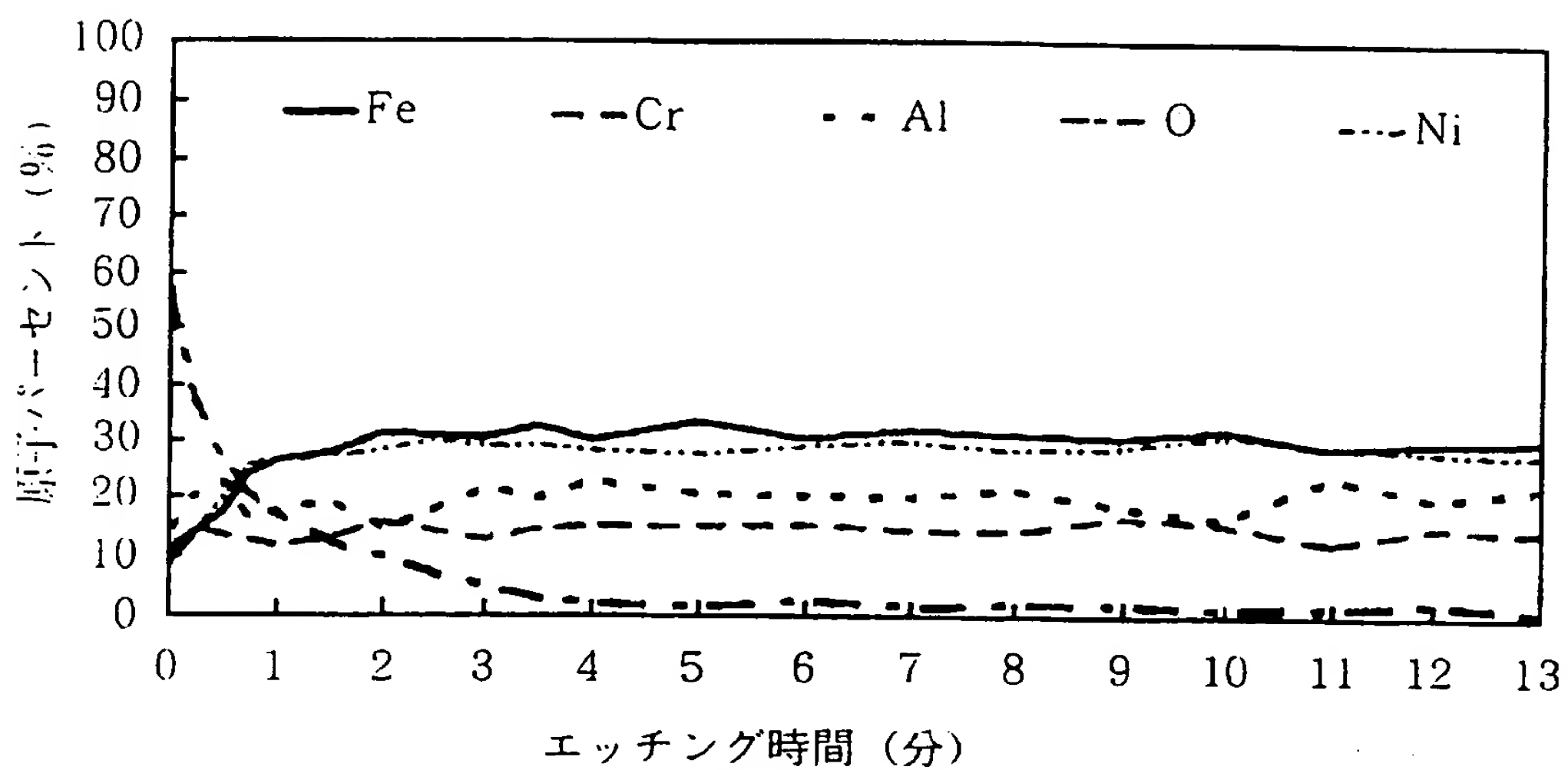
34. 接流体部が請求項30乃至33のいずれか1項に記載のチタン基合金より構成されていることを特徴とする接流体部品。

35. 接流体部が請求項30乃至33のいずれか1項に記載のチタン基合金により構成されていることを特徴とするプロセス装置。

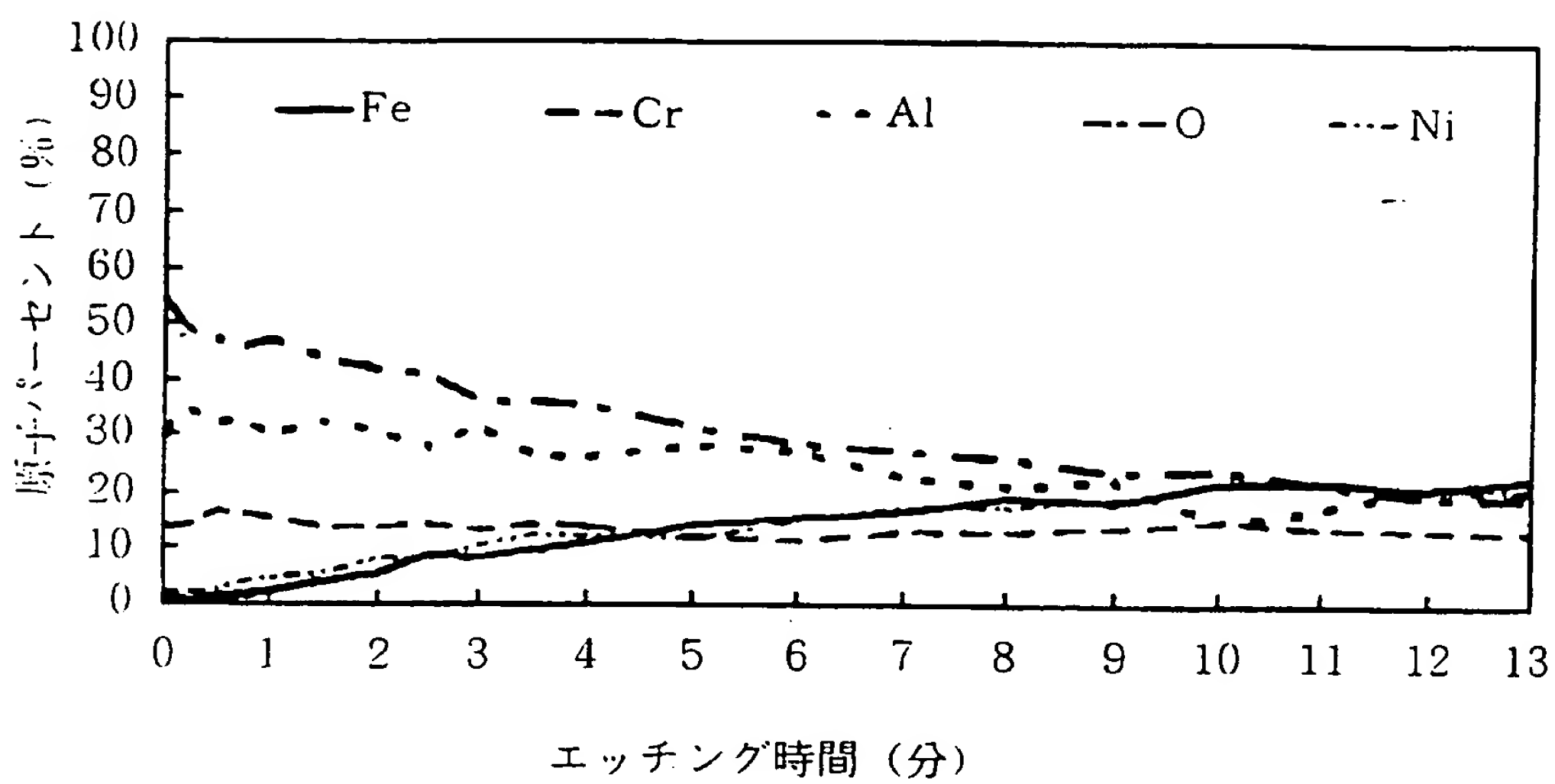
36. 接流体部が請求項30乃至33のいずれか1項に記載のチタン基合金により構成されていることを特徴とする流体供給システム。

37. 接流体部が請求項30乃至33のいずれか1項に記載のチタン基合金により構成されていることを特徴とする排気システム。

FIG. 1



(a)



(b)

FIG. 2

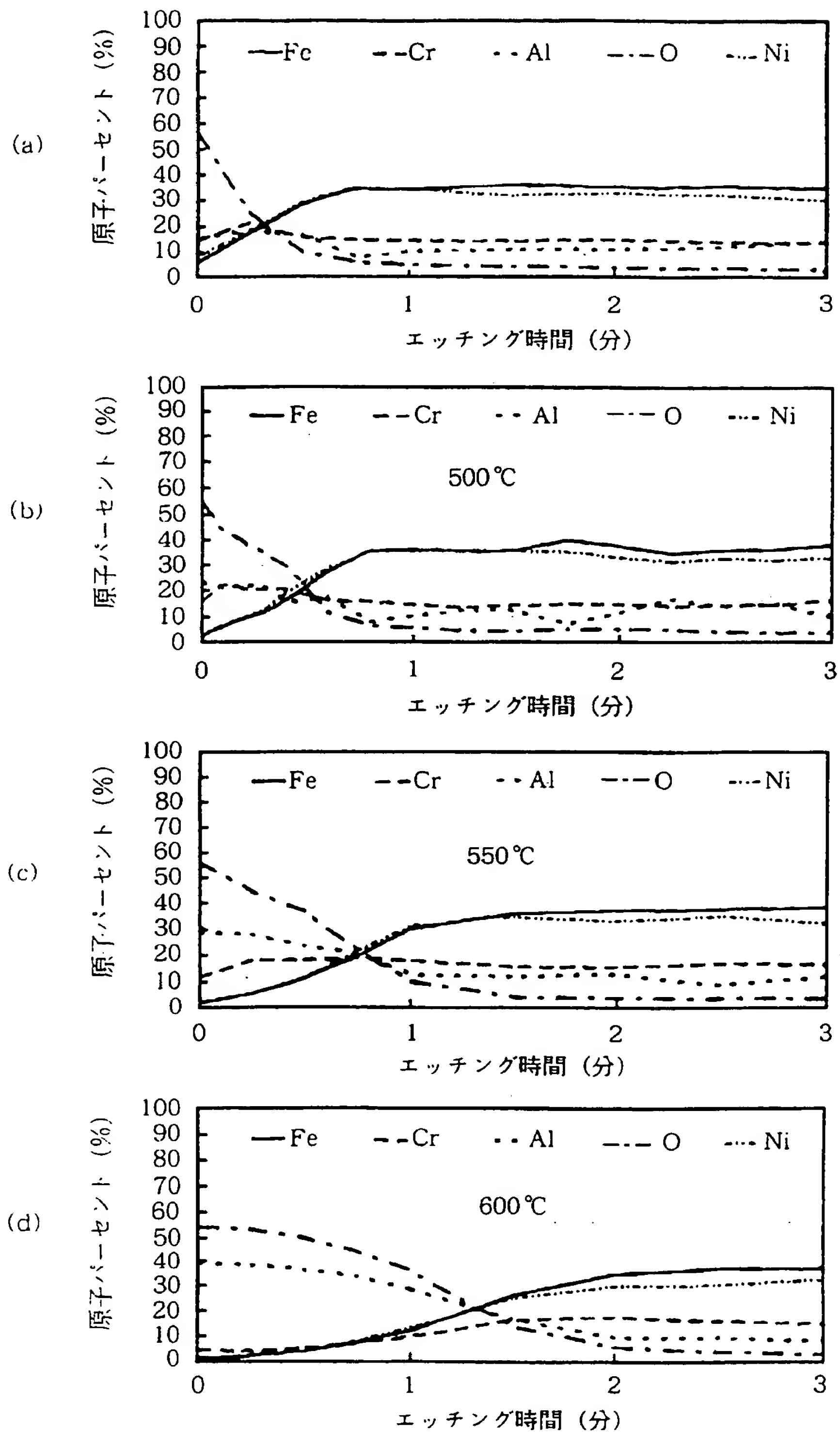


FIG. 3

3/8

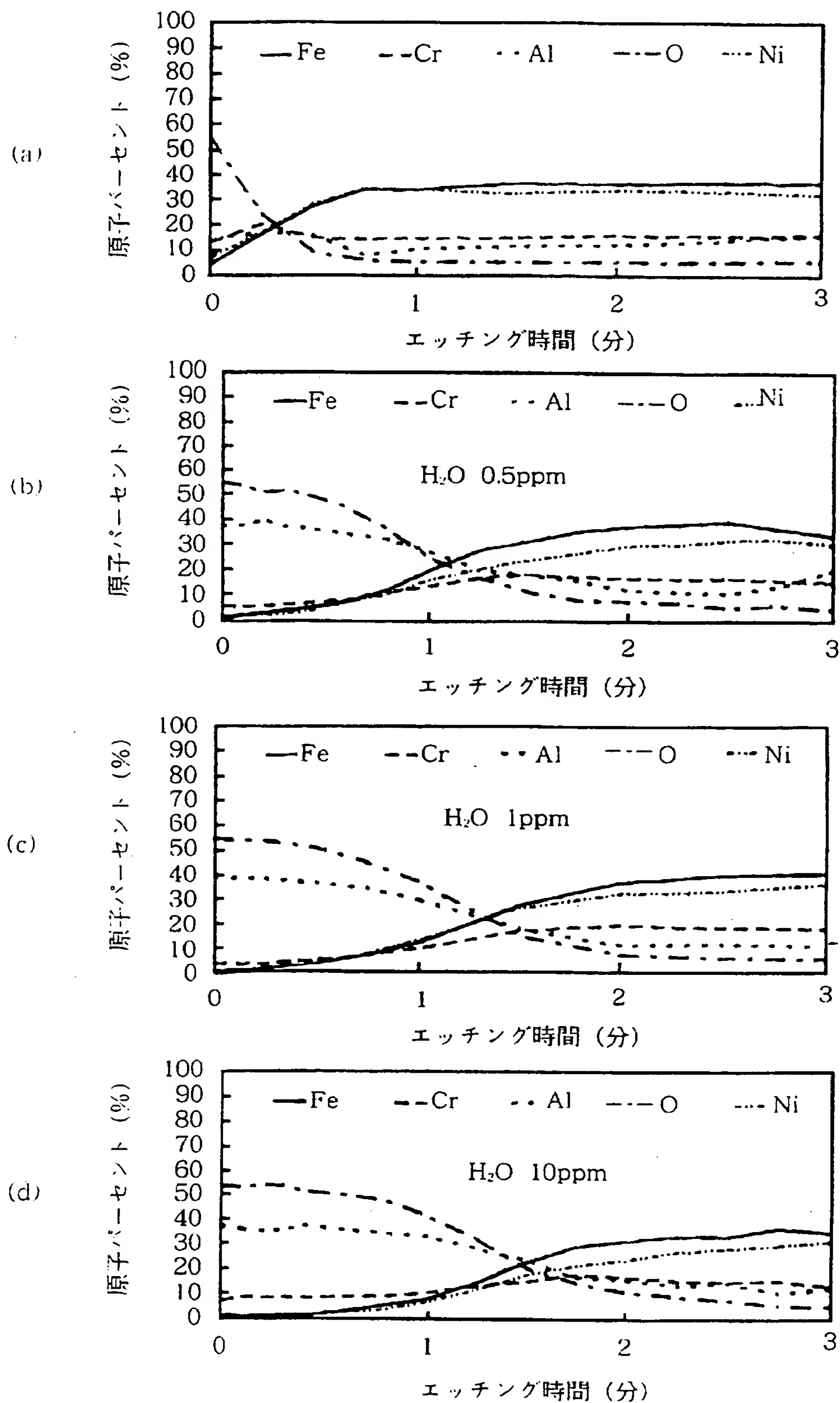
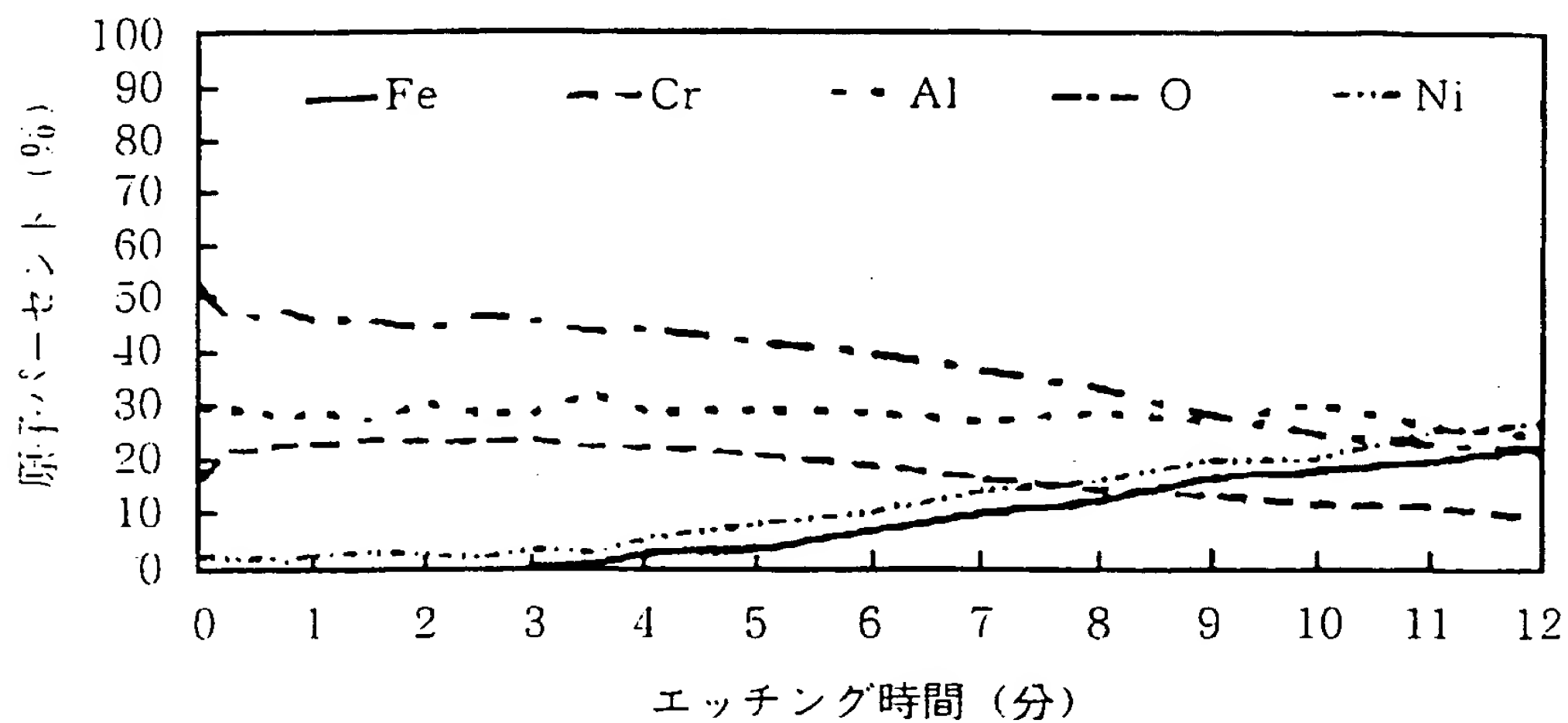
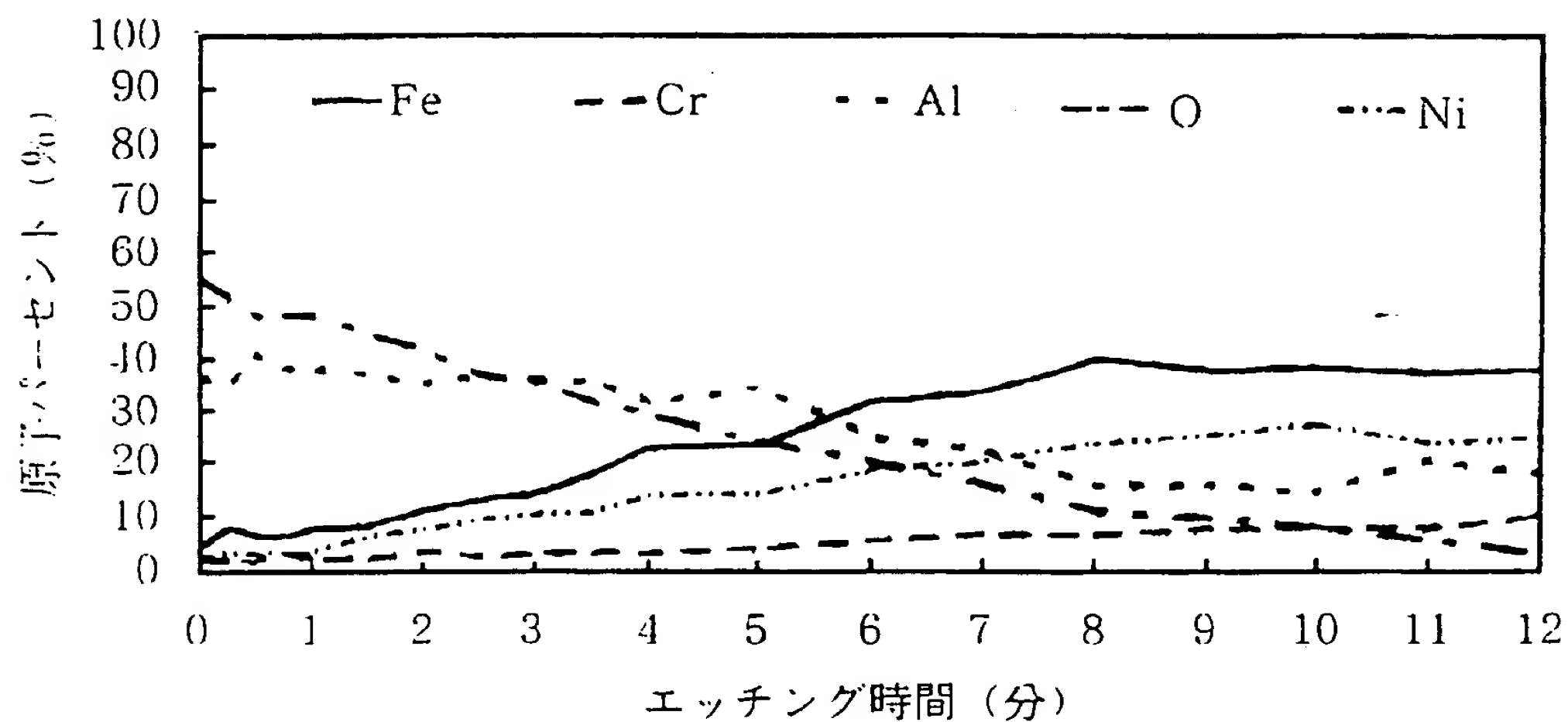


FIG. 4

4/8

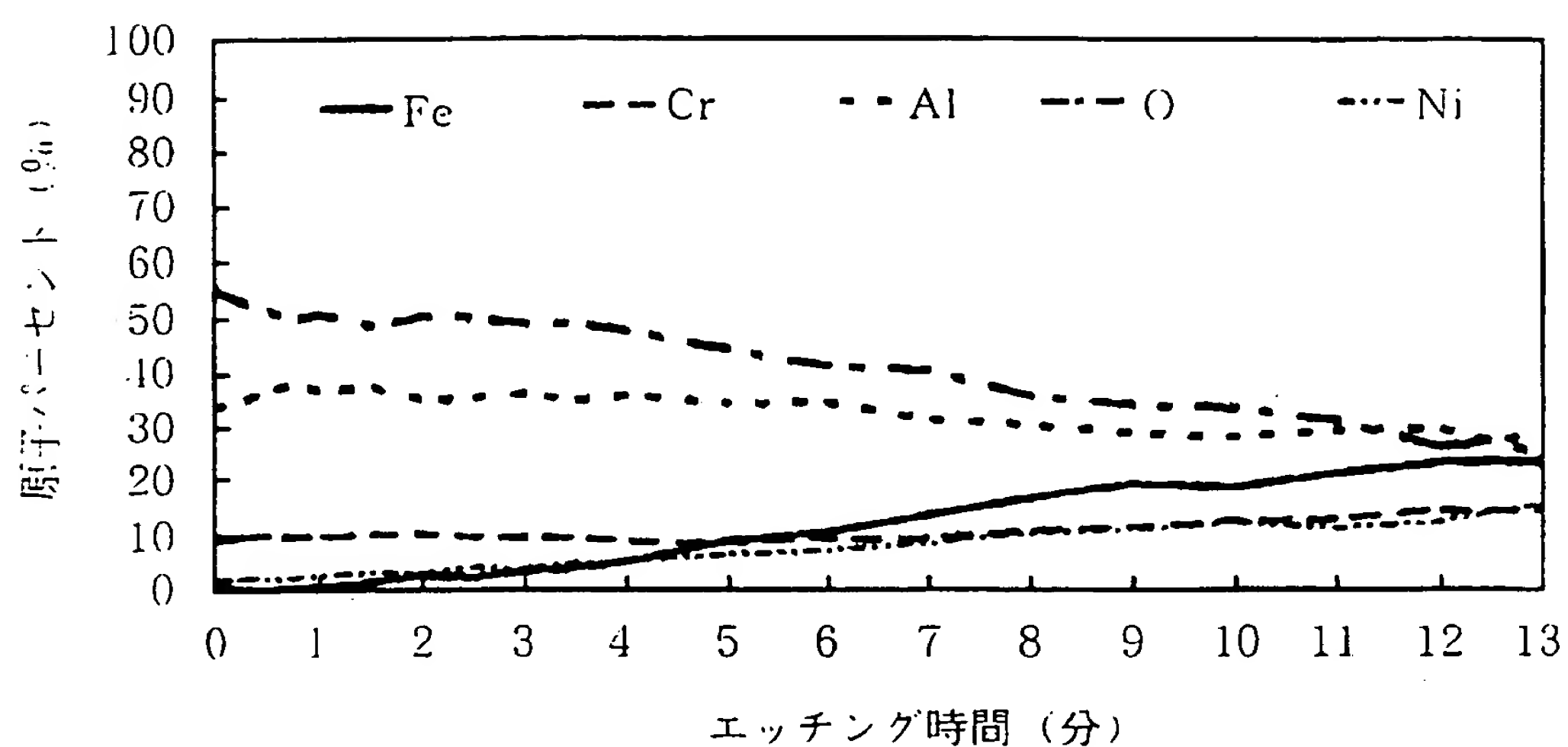


(a)

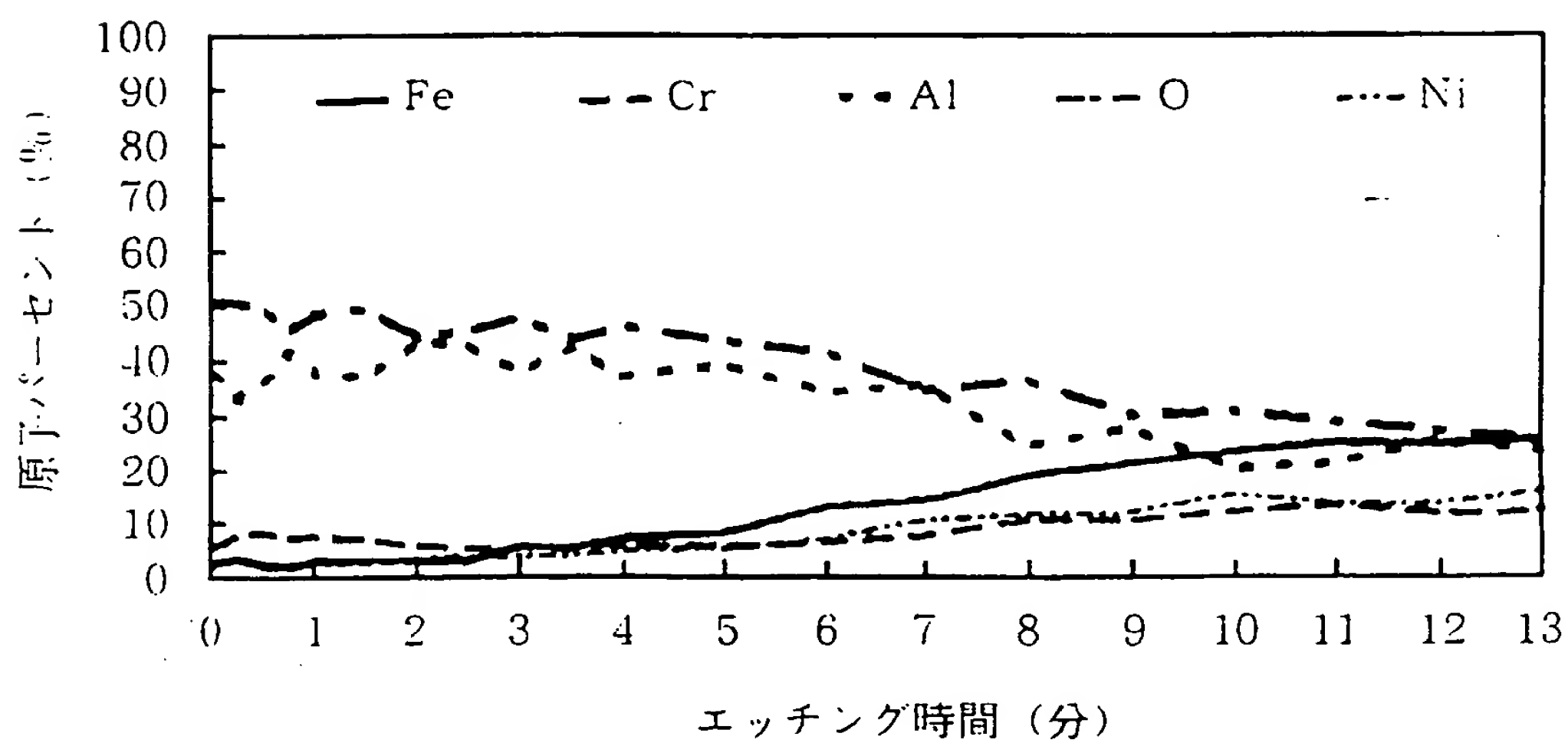


(b)

FIG. 5



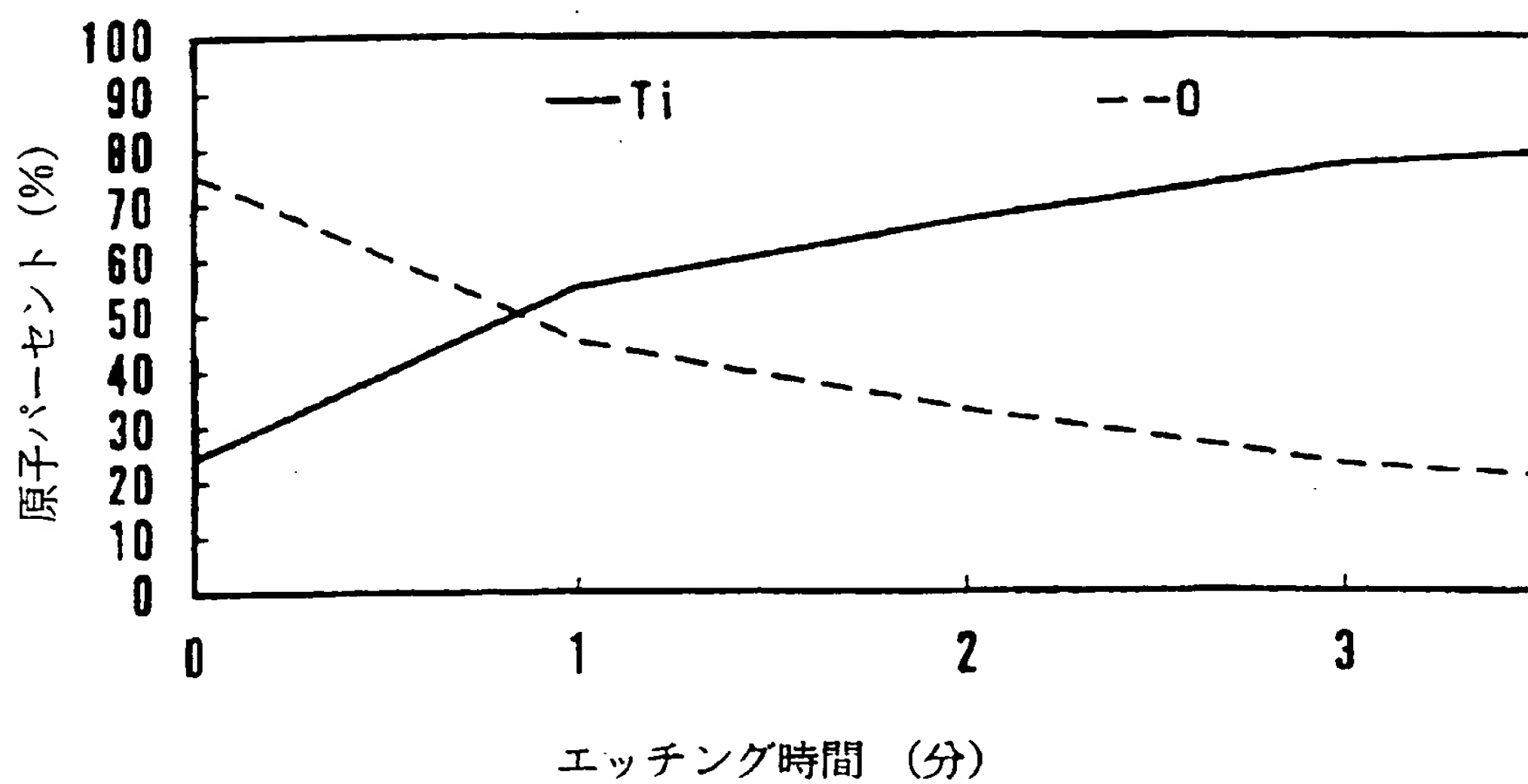
(a)



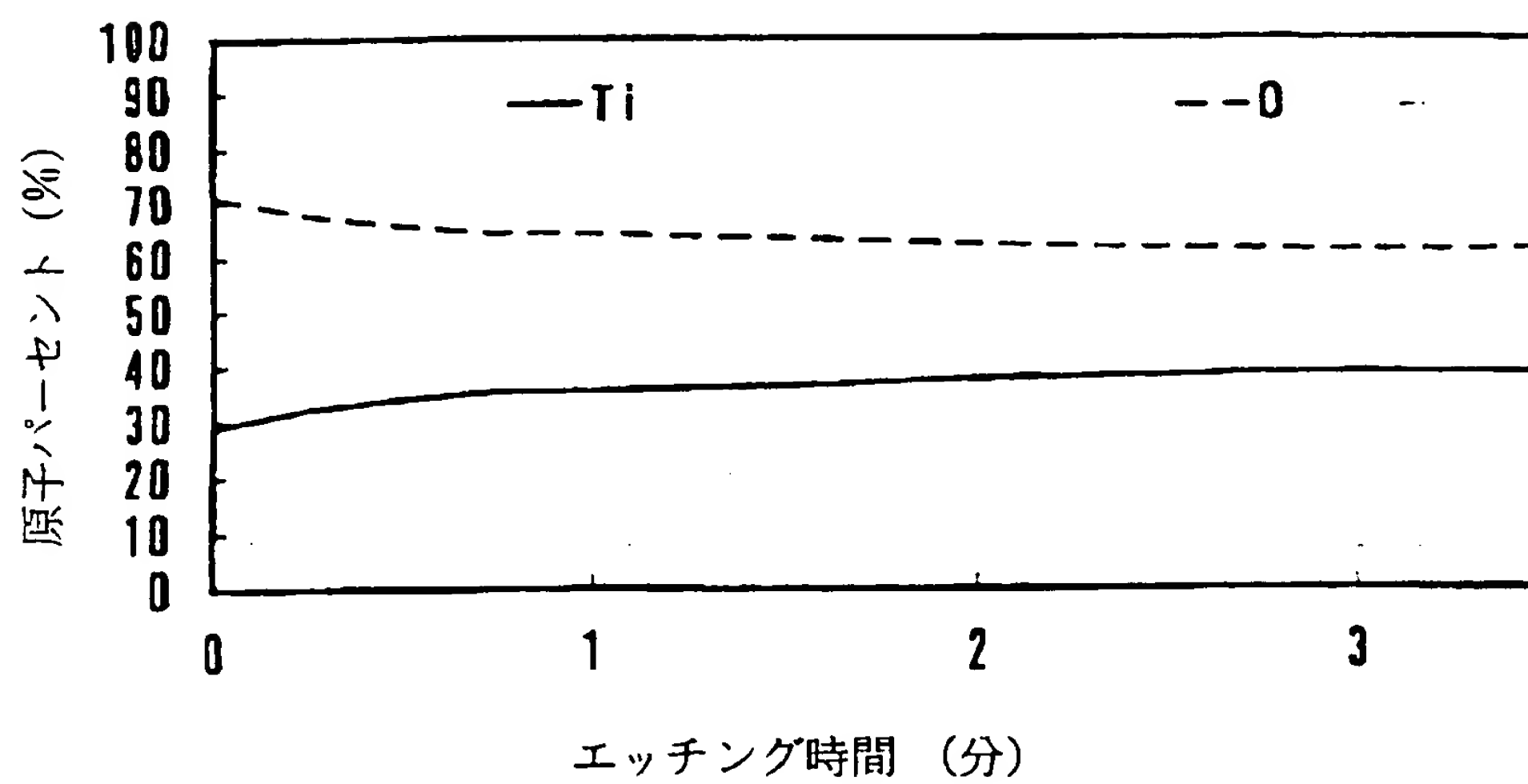
(b)

6/8

FIG. 6



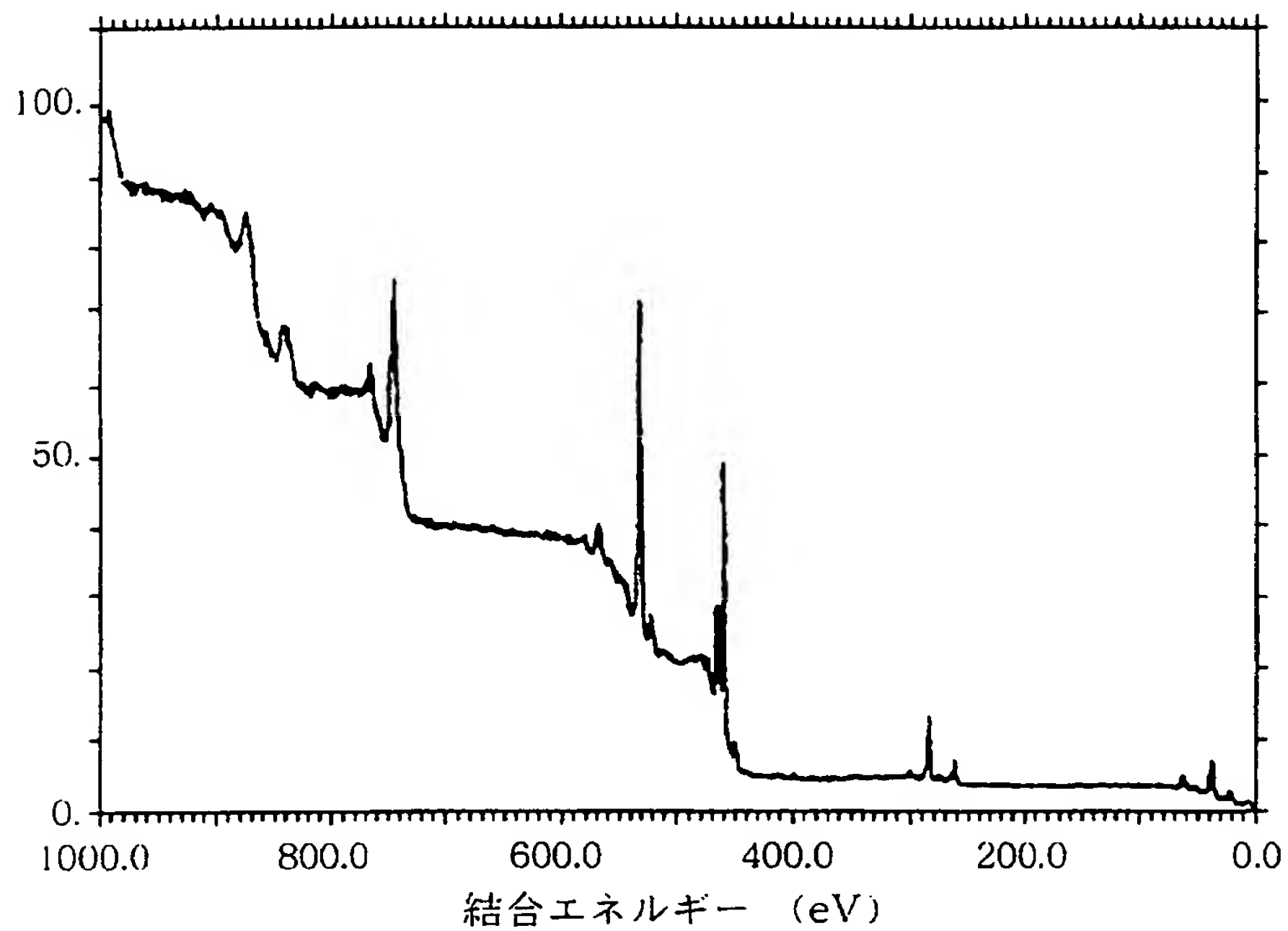
(a)



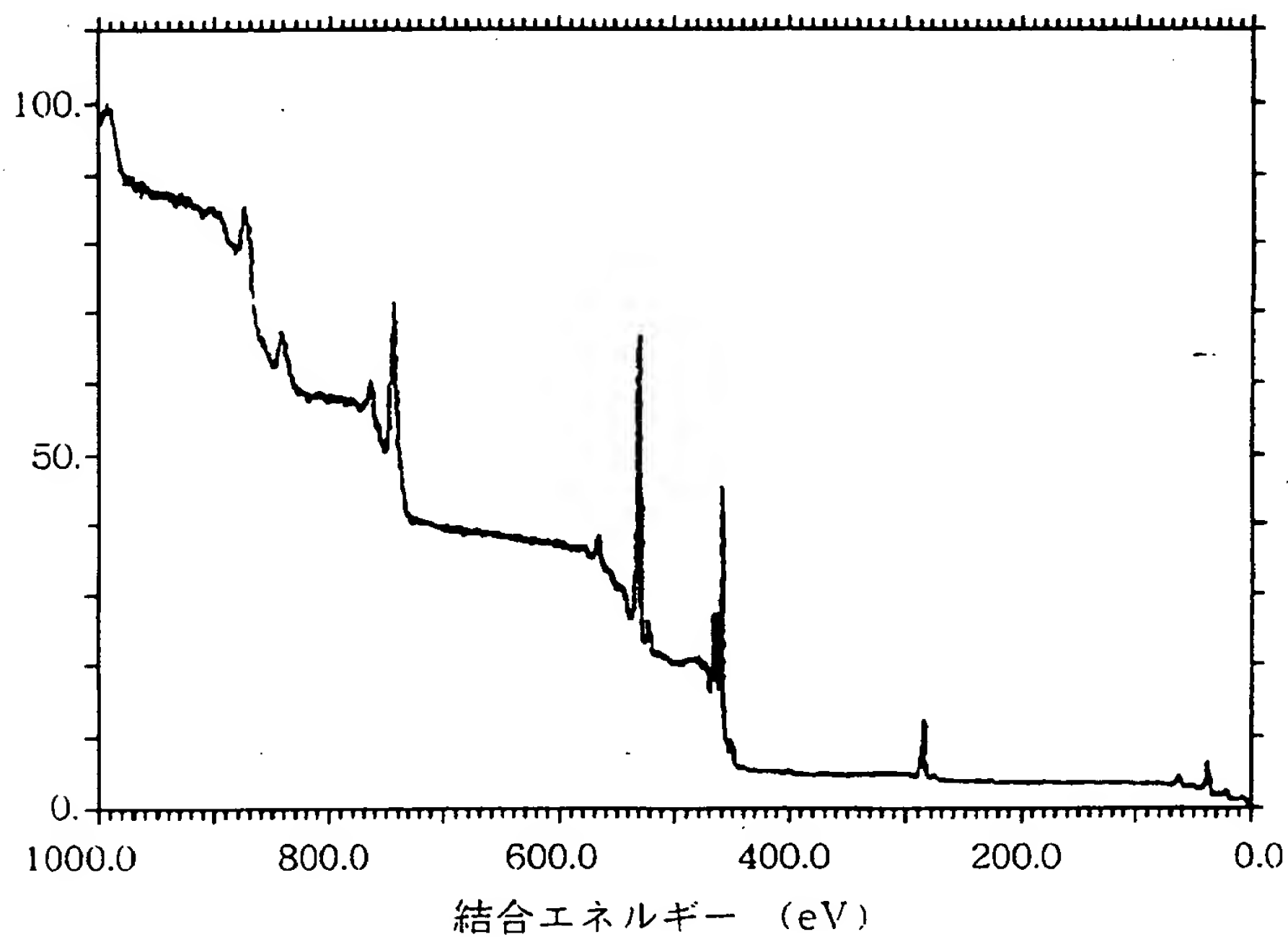
(b)

FIG. 7

7/8



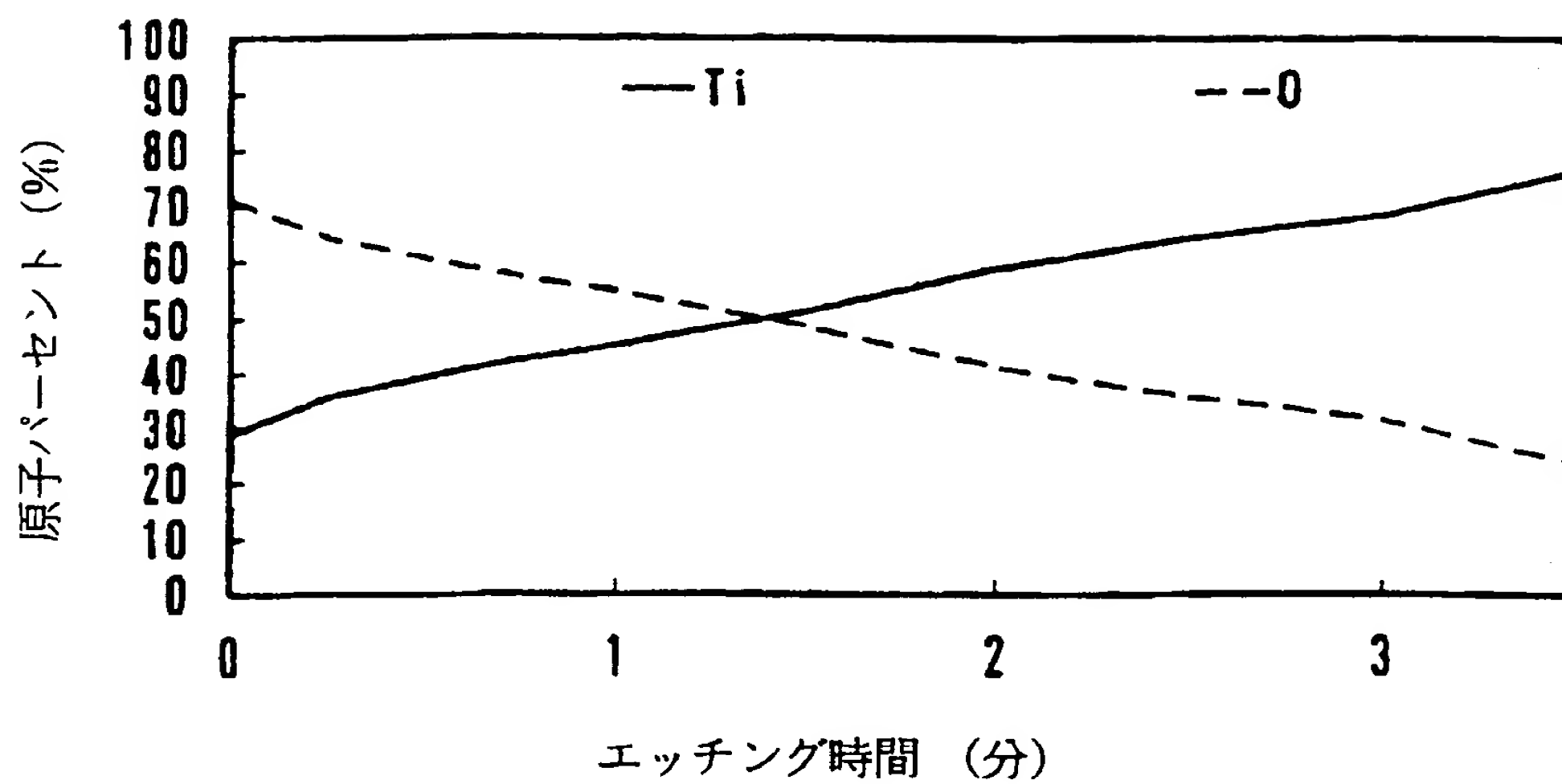
(a)



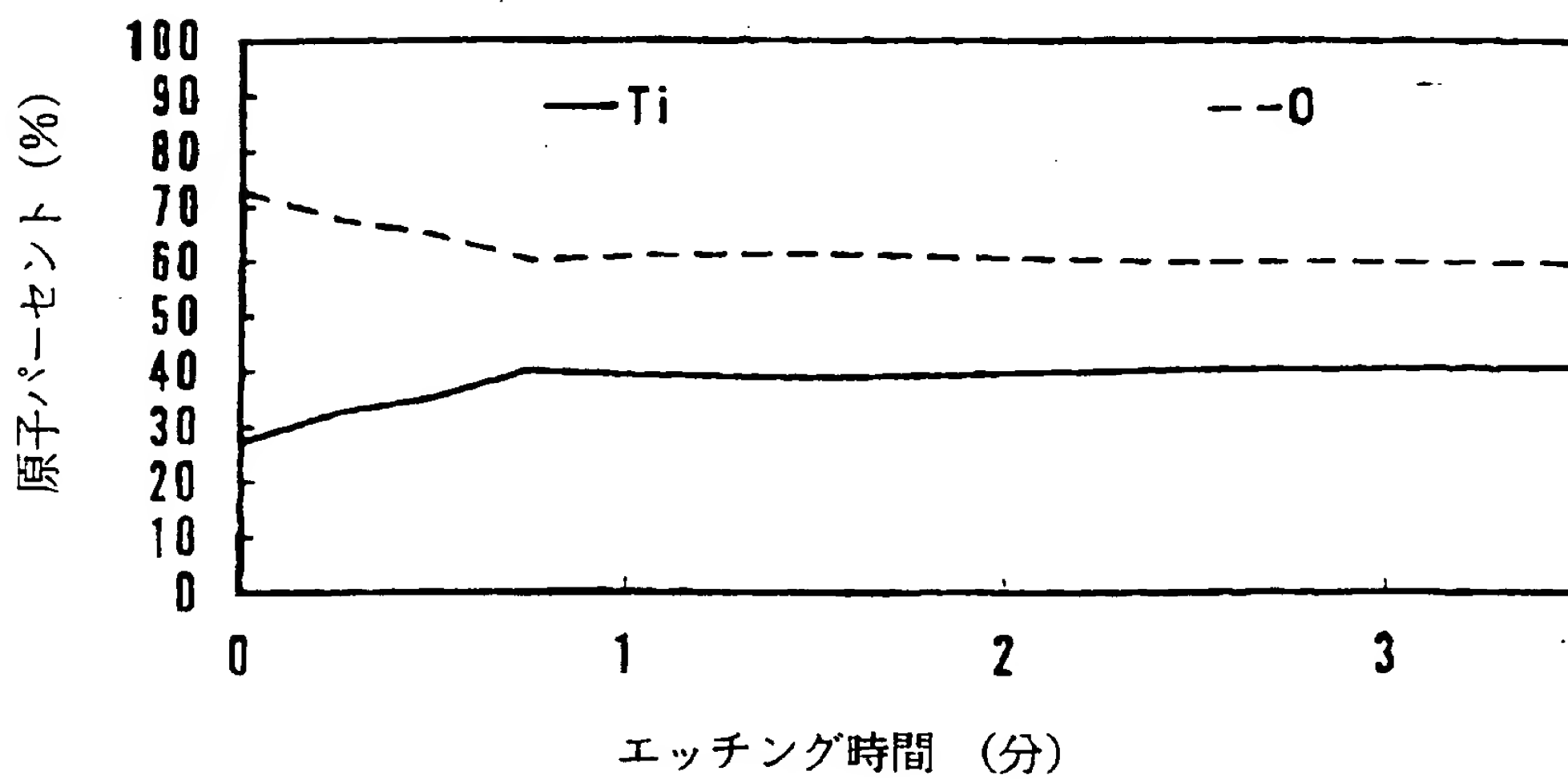
(b)

FIG. 8

8/8



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C23C8/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C23C8/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | |
|----------------------------|-------------|-----------------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1996 | Jitsuyo Shinan Toroku |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1997 | Koho |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1997 | 1996 - 1997 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| | Refer to Box C (the continuation) | |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 4, 1997 (04. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 17, 1997 (17. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02132

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, 3-500550, A (Institut de Recherches de la Siderurgie Francaise), February 7, 1991 (07. 02. 91), Claim; page 2, upper left column, lower left column & EP, 340077, A1 & US, 5062900, A | 11-20, 30-37 |
| X | JP, 56-51230, B (Nippon Steel Corp.), December 3, 1981 (03. 12. 81), Claim 1 (Family: none) | 21 - 29 |
| X | JP, 7-180001, A (Nippon Steel Corp.), July 18, 1995 (18. 07. 95), Particularly (regarding claim 25) page 7, Tables 1, 2; (regarding claim 21) Par. No. 0020 (Family: none) | 21 - 29 |
| X | JP, 7-331409, A (Daido Steel Co., Ltd.), December 19, 1995 (19. 12. 95), Page 3, Par. No. 0013 (Family: none) | 1-10, 21-29 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁸ C23C 8/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁸ C23C 8/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|-----------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-1997 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-1997 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-1997 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|-----------------------------------|------------------|
| | C (続き) 欄参照 | |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.09.97

国際調査報告の発送日

17.09.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 一E

印

4K

7454

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP, 3-500550, A (アンスティテュート・ルシエル・シュ・ラ・シデーリユルジー・フランセーズ) 7. 2月. 1991 (07. 02. 91) 請求項、2頁左上欄、左下欄 & EP, 340077, A1&US, 5062900, A | 11-20、 30-37 |
| X | JP, 56-51230, B (新日本製鐵株式会社), 3. 12月. 1981 (03. 12. 81) 請求項1 (ファミリーなし) | 21-29 |
| X | JP, 7-180001, A (新日本製鐵株式会社), 18. 7月. 1995 (18. 07. 95) 特に (本願請求項25に対して) 7頁表1-2、 (本願請求項21に対して) 段落0020 (ファミリーなし) | 21-29 |
| X | JP, 7-331409, A (大同特殊鋼株式会社), 19. 12月. 1995 (19. 12. 95) 3頁段落0013 (ファミリーなし) | 1-10、 21-29 |